SÉRIE VIII. — TOME IV. N° 3. MARS 1943.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

SUR LA CRYOSCOPIE DE PRÉCISION DES ACIDES MOLYBDIQUES ET DES PARAMOLYBDATES

Par Y. DOUCET,
Laboratoire de Physique-Enseignement.

Sommaire. — Un appareil de cryoscopie de précision d'après la méthode d'équilibre est d'abord décrit. L'originalité du montage réside :

1° Dans l'emploi d'un nouveau couple entièrement immergé;

2° Dans l'usage d'un enregistreur photographique du mouvement du spot, qui permet de tracer avec précision le palier de température.

Le couple a été étalonné par comparaison avec les résultats cryoscopiques très précis fournis par Lange, pour le chlorure de potassium. La discussion des erreurs montre que le palier de température est déterminé à 60 microdegrés près et que les concentrations mesurées à l'interféromètre sont connues à 0,1 pour 100.

Le dispositif expérimental a été vérifié à l'aide des solutions de sulfate de potassium. L'application des formules de Debye-Hückel sous la forme donnée par Gronwall-La Mer-Greiff, nous a conduit à fixer, pour cet électrolyte, le rayon moyen à 1,8 Å.

La cryoscopie de l'acide molybdique obtenu, soit par le procédé de Graham, soit par la dissolution du dihydrate jaune, montre que c'est un acide métamolybdique de formule $(MO_4 O_{13}) H_2$. La cryoscopie de l'acide métatungstique et le calcul des coefficients d'activité, selon Lewis, indiquent que l'acide métamolybdique s'éloigne beaucoup plus d'un électrolyte fort que l'acide métatungstique.

Nos résultats expérimentaux pour le paramolybdate d'ammonium sont en désaccord avec la formule de Rosenheim en Mo_{12} et conduisent à la formule de Delafontaine $(Mo_7 O_{24})$ 6 (NH_4). Aux concentrations inférieures à 0,006 M il y a dissociation de l'anion, ce qui s'explique bien par l'hypothèse de la formation des ions 3 $Mo O_4$, $Mo_4 O_{13}$, 2 H.

Le paramolybdate de sodium fournit les mêmes résultats et présente la même dissociation en solution étendue.

Une étude du paramolybdate d'ammonium dans l'eutectique eau-chlorure d'ammonium où le cation n'a pas d'effet cryoscopique, a été entreprise à l'aide du même appareil, adapté à ces mesures. Les concentrations sont déterminées au polarimètre grâce à la formation d'un complexe actif de « Biot-Gernez ». La constante de l'eutectique, donnée par Muller, est vérifiée avec le glucose.

On trouve que la dissociation de l'anion est plus avancée qu'en solution aqueuse.

La même étude, faite avec l'eutectique du nitrate d'ammonium, confirme ces résultats.

Avec le bicarbonate d'ammonium, la courbe des abaissements moléculaires est complètement différente, ce qui s'explique par une réaction chimique entre les deux sels.

Enfin, nous avons fait, parallèlement, la cryoscopie du paramolybdate de sodium dans l'eutectique du sel de Glauber. On constate toujours la même dissociation de l'anion. La valeur de l'abaissement moléculaire limite confirme les résultats obtenus en solution aqueuse étendue.

I

Cryoscopie en solution aqueuse.

A. Dispositif expérimental. — Nous avons employé la méthode d'équilibre et un couple à nombreux éléments (1).

1. APPAREIL CRYOSCOPIQUE. — *a. Vase cryoscopique.* — Les conditions d'adiabatisme nécessaires à l'établissement de l'état d'équilibre, sont réalisées commodément par l'emploi d'un vase de Dewar, placé dans un récipient métallique, entièrement clos, immergé dans un thermostat à 0°. Sur le couvercle sont soudés 6 tubes, qui émergent du bain de glace. 2 pour le passage des agitateurs, 2 pour les prélèvements de liquide, 2 pour les fils de sortie du couple. Le vase est divisé en deux compartiments

(1) *Voir*, dans cette Revue, octobre 1942, *L'Évolution de la Cryoscopie*, p. 177.

par une cloison verticale en ébonite. On en vérifie l'étanchéité. Elle sert à supporter les éléments du couple thermoélectrique.

b. Agitation. — Plusieurs systèmes mécaniques ont été réalisés. Celui qui nous a donné satisfaction est conforme au schéma ci-contre. Par suite de la rotation, qui se fait à la vitesse d'environ 300 t : min, le liquide est aspiré par le fond et arrose la glace qui se trouve au niveau de l'olive. Si l'appareil est bien centré, il n'y a pas de mouvements turbulents, cependant les mouvements de convection sont énergiques. Il est indispensable que les deux agitateurs soient identiques, tournent à la même vitesse, et brassent la même quantité de liquide. Une diminution de 50 cm^3 sur 1 l d'eau, par exemple, dans un mélange eau-glace produit une variation apparente de température de l'ordre de 1/10000e de degré. Si la vitesse de rotation est trop faible, l'agitateur ne fonctionne pas, et il faut très longtemps pour que l'équilibre s'établisse; par contre, si la vitesse est trop grande, il se produit des oscillations de température de plusieurs 1/10 000e de degré et l'apport exagéré de chaleur diminue l'adiabatisme. Il y a donc une vitesse optimum; il faut la maintenir constante. Pour cela, on utilise un moteur sous sa charge de régime et l'on régularise le courant d'alimentation à l'aide de résistances fer-hydrogène.

Nous avons essayé aussi le système d'agitation par air. On a constaté qu'il était nécessaire de rendre complètement indépendant l'alimentation des deux tubes plongeant respectivement dans le solvant pur et dans la solution. A cet effet, après purification par barbotage dans un flacon à acide sulfurique, l'air provenant de la canalisation de la ville est envoyé dans un compte-bulles, puis dans deux tubes pourvus chacun d'un manomètre à mercure. Ils se rendent à deux flacons laveurs à tubes hélicoïdaux renfermant un mélange eau-glace, immergés dans le thermostat à 0°, puis dans des tubes contenant du coton hydrophile qui a pour rôle de retenir les petites vésicules d'eau qui se trouvaient entraînées; enfin dans des tubes en T recourbés, débouchant par plusieurs orifices au fond de chaque compartiment du vase cryoscopique.

La solubilité de l'air n'est pas la même dans la solution et dans l'eau, mais l'erreur que cette différence entraîne n'est que de 0,02 pour 100 sur la différence de température [1]. Elle est négligeable. La quantité introduite par l'agitation mécanique est mal définie, cependant nous n'avons pas décelé de différence en faisant la cryoscopie de K Cl par les deux méthodes, comme il sera précisé plus loin.

c. Couple thermoélectrique. — Tous les auteurs qui nous ont précédé [2], [3], [4] ont utilisé des couples logés dans un tube en forme de U renversé, dont les deux branches plongent respectivement dans deux vases de Dewar contenant l'un le solvant pur et l'autre la solution.

Couple en U. — Nous avons cherché à utiliser une des piles construites dans ce but par Valleaux [5]. Elle se compose de 100 couples cuivre-constantan. Les soudures sont isolées par une couche de celluloïd. On a reconnu qu'on ne pouvait pas les mettre en contact direct avec le liquide. Il faut qu'elles soient

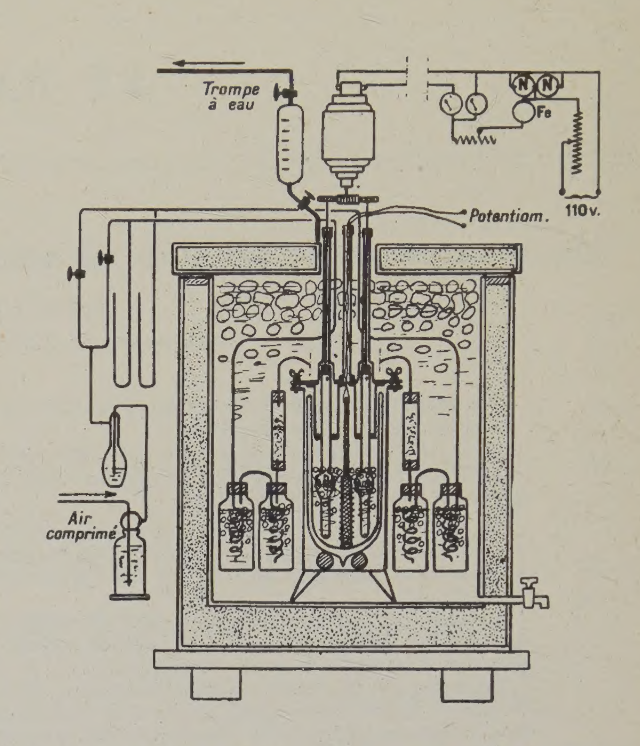


Fig. 1. — L'appareil est monté avec ses tubes d'agitation mécanique. On a utilisé, ensuite, le dispositif d'agitation par air, qui est aussi représenté. La coupe du vase de Dewar montre la cloison d'ébonite traversée par les éléments du couple. Pour ne pas surcharger le dessin, le tube de prélèvement n'est pas mis en place.

immergées dans un petit volume de mercure ou d'amalgame d'étain, mais on a alors de grosses difficultés d'isolement. L'huile de paraffine est d'un emploi plus facile. Il en faut exactement la même quantité de chaque côté. De même, les deux branches de l'U doivent être aussi semblables que possible. Enfin, il est nécessaire que l'ensemble soit rigide et occupe une position rigoureusement invariable, ce qui nécessite un montage approprié.

Il faut attendre 3 h au moins, pour que ce couple indique une température nulle, à quelques 1/10 000e de degré près, quand ses deux branches plongent dans un mélange eau-glace. La f. é. m. résiduelle qui détermine le zéro du couple n'est pas rigoureusement constante, à cause de l'importance des f. é. m. parasites qui prennent naissance, par suite de légères différences de température, le long des fils de cuivre et de constantan qui constituent la partie du couple reliant les soudures. Dans la suite de nos recherches,

nous avons préféré employer un dispositif déjà préconisé par E. Lange [6] dans son calorimètre adiabatique.

Couple entièrement immergé. — On utilise un seul vase de Dewar, mais divisé en deux parties par une cloison verticale d'ébonite. Les éléments du couple la traversent par une centaine d'orifices soigneusement obturés à la picéine, puis à la paraffine. Chaque couple se compose de deux fils de 2 cm de long et de 15/10 mm de section, en alliage BTE et CTE des Aciéries d'Imphy. Les soudures sont brasées à l'argent. A leur passage dans l'orifice de la plaque d'ébonite, les deux fils sont isolés par un tube de quartz. Enfin, l'ensemble est recouvert d'un vernis à la bakélite, de façon à éviter une attaque chimique du métal par le liquide et la formation possible de piles créant des f. é. m. parasites. Il n'y a pas lieu d'étudier au préalable l'homogénéité du fil, la fonction d'étalonnage en tiendra compte, mais il faut s'assurer de sa fidélité.

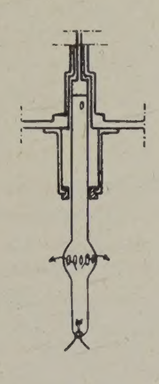


Fig. 1 *bis.*

La répartition des soudures sur une large surface et dans toute la profondeur du liquide donne la température moyenne du compartiment. Le rôle essentiel de l'agitation est de créer un état stable de la répartition des températures, malgré des différences dues à la conductibilité du couple et à la pression hydrostatique. Cette disposition facilite donc l'agitation et les oscillations du spot, au palier de température, sont bien moins grandes qu'avec le dispositif en U. Elles sont souvent inférieures à 10^{-4} degré. L'immersion complète du couple dans le liquide à 0° supprime les f. é. m. parasites signalées précédemment. La température zéro est prise très rapidement (1/2 h) et la f. é. m. résiduelle, constante pendant plusieurs heures, est de l'ordre du 1/10e de μV.

L'utilisation des alliages spéciaux des aciéries d'Imphy, au lieu du dispositif classique cuivre-constantan, augmente la f. é. m. par degré, dans le rapport de 6,4/2,7 = 2,4, c'est-à-dire de plus du double. D'autre part, la petite longueur de fil nécessaire à la construction en zig-zag et la grosse section qu'il est possible d'utiliser, diminuent beaucoup la résistance du couple qui passe de 79,4 à 2,19 Ω. Corrélativement, pour la même f. é. m., on a une plus grande déviation du spot. On obtient 4630 μV par degré.

2. La mesure de la f. é. m. — L'appareillage se compose d'un potentiomètre, d'un galvanomètre et d'un enregistreur photographique.

a. Le potentiomètre. — Type Hausrath. A la suite des nombreux auteurs, nous avons repris le montage de Hausrath [7]. Il consiste à opposer aux bornes d'une résistance fixe de quelques ohms, parfaitement connue, la *f. é. m.* thermique, à la *d. d. p.* calculable créée par un élément Weston qui débite quelques microampères dans des boîtes de résistances. Avec les notations du schéma ci-contre, on trouve

$$e = \frac{rEF}{(P+W)(F+R+r)+F(R+r)},$$

E étant la f. é. m. des piles étalons Weston et P leurs résistances intérieures.

Il faut fixer les résistances W, F et r à une valeur déterminée, résultant d'une discussion des meilleures conditions d'emploi.

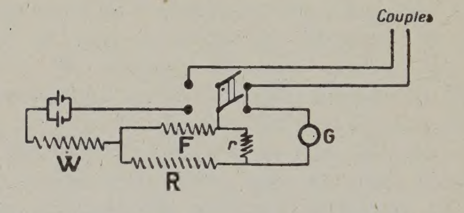


Fig. 2. — Potentiomètre type Hausrath.

En écrivant que, même pour $R = 0$, à la variation $dR = 1\ \Omega$ correspond une variation de la d. d. p. plus petite ou au plus égale à la sensibilité s_v du galvanomètre, on est conduit au système de résolution suivant :

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{r}{FW} = s_v, \\ &e = \frac{rF}{R_{mx}W}, \\ &\frac{E}{e} = \frac{R_{mx}}{F}. \end{aligned}\right.$$

Avec les conditions limites

$$r \geqq 5, \qquad W \geqq 5.10^4.$$

Avec R_{mx} 12 000 Ω on trouve

De 1 à 45 μV :	$r = 5$,	$W = 11.10^4$,	$F = 240$,
De 15 à 200 μV :	$r = 10$,	$W = 5.10^4$,	$F = 1000$,
De 150 à 1000 μV :	$r = 50$,	$W = 5.10^4$,	$F = 2500$.

Ces valeurs sont réalisées avec les boîtes « Assoprécis » de la firme A. O. I. P. Les résistances sont fixées à 1/1000e près, pour W, F, et R. Une précision plus grande a été exigée pour la résistance r. En effet, il est facile de voir qu'on a sensiblement : $de/e = dr/r$. On a utilisé une résistance en manganine dont la valeur, au moment des mesures, a été déterminée à 1/10 000e près à la température de 20°. Le boîtier en matière isolante est lui-même enfermé dans une boîte en bois, entièrement remplie d'ouate et recouverte de feutre.

Il faut éviter toutes les f. é. m. de contact. Le fil de câblage est pris sur une même longueur de fil de cuivre. Un seul interrupteur est utilisé, ses contacts sont en cuivre, noyés dans la paraffine. Tout inverseur ou combinateur est prohibé. Les deux fils de cuivre de la pile thermoélectrique sont introduits dans le circuit par deux bornes en cuivre.

On supprime d'autres f. é. m. parasites et des différences de température le long des fils en les mettant sous un blindage métallique réuni électriquement à la masse du galvanomètre et à la boîte métallique dans laquelle se trouve le potentiomètre.

De cette façon, il n'y a pas de déplacement sensible du spot lorsqu'on remplace les couples par un court-circuit en cuivre, à condition que l'isolement thermique des bornes de la résistance r soit convenable.

Type « Meci ». Le potentiomètre « SKM » à courant continu est construit spécialement pour la mesure précise des petites f. é. m. jusqu'à 160 mV. Le dispositif dit « à pont double » reporte ingénieusement les résistances de contact dans le circuit du galvanomètre, où elles sont sans grande importance. Des précautions spéciales sont prises pour lutter contre les f. é. m. parasites d'origine thermoélectrique, et pour annuler les variations de résistance dues aux variations de température.

L'appareil possède une haute fidélité, de l'ordre de 1/10e de μV. On a par lecture directe les 1/2 μV, et les 1/10 sont lus par déviation du spot, après mesure de la sensibilité du galvanomètre. Son emploi est aussi sûr et beaucoup plus pratique que celui du montage Hausrath.

b. Le galvanomètre. — L'appareil utilisé a été construit par M. Fouretier et la maison Culmann. C'est un modèle à résistance moyenne (40 Ω) et shunt magnétique réglable. Des dispositifs spéciaux assurent un champ radial sur une grande hauteur; le cadre, très sensiblement amagnétique, est équilibré avec précision, aussi sa fidélité est très poussée. Les bornes sont munies de contacts en cuivre, et le courant arrive au cadre par deux lamelles d'or. Il est utilisé en régime apériodique de façon à suivre les petites oscillations de la f. é. m. sans perturber le mouvement.

Mesure de la sensibilité en volt. — 1. Avec le montage Hausrath. La résistance du circuit galvanométrique étant absolument fixe, s_v est une grandeur bien définie. On met en court-circuit les deux bornes de la pile thermique et l'on applique des f. é. m. calculables.

Le courant i qui traverse l'appareil est

$$i = \frac{\frac{EXF}{g}}{(W+P)(F+R+X)+F(R+X)},$$

avec

$$X = \frac{gr}{g+r}.$$

On trace la courbe $i/D = f(D)$, D étant l'élongation mesurée sur le papier enregistreur. Pour $D < 12$ cm les points s'alignent sur une parallèle aux abscisses dont la valeur est s_i. On mesure au pont la résistance du galvanomètre g et celle des couples p; les soudures étant de chaque côté dans un mélange eau-glace.

On a $s_v = (g + p + r)\, s_i$, avec $p = 2{,}192\,\Omega$ à 0°, $g = 41{,}20\ \Omega$, $r = 10\ \Omega$, $s_i = 37{,}91.10^{-10}$ A, il vient $s_v = 0{,}201\ \mu$V/mm à 2 m.

2. Avec le potentiomètre Meci. On établit au pont une résistance en fil de cuivre égale à la résistance du couple et on la monte à la place de ce dernier, dans un boîtier isolé thermiquement. On applique alors des tensions e croissantes de 0 à 20 μV et l'on note les élongations D. Les quotients e/D sont constants à 0,3 pour 100 près.

Ce potentiomètre a été utilisé avec une pile de résistance plus faible (10,14) et un équipage mobile de galvanomètre plus sensible. On avait alors $s_v = 0{,}169\ \mu$V/mm à 2 m.

La résistance du circuit n'est pas constante comme précédemment, mais pour une variation de 100 μV, elle ne change que de 0,1 Ω. Les plus grandes élongations mesurées ne dépassent pas 10 mm, soit, au maximum 2 μV. Le circuit étant d'environ 40 Ω, la sensibilité reste la même à 0,005 pour 100 près. Des mesures d'élongation beaucoup plus grandes ne seraient donc pas interdites de ce fait.

c. L'appareil enregistreur. — C'est le « Simple drum Camera » de la Cambridge Cie.

Nous avons modifié le train d'engrenages de façon que la durée de rotation pour un tour soit de 2 h, et placé une fente de 0,5 mm derrière la lentille cylindrique, le plus près possible du tambour pour pouvoir opérer en lumière diffuse, tout en gardant un fond d'enregistrement absolument blanc. On munit le tambour d'un papier « dur » à grand contraste et l'on développe dans un révélateur chargé en hydroquinone.

L'emploi de cet appareil en cryoscopie est nouveau. Les différents auteurs déterminent le palier de température par des pointés du spot toutes les 5 minutes, par exemple. Avec notre dispositif, nous obtenons une courbe continue et il est possible de placer une droite à 1/4 de mm près au milieu des petites oscillations du spot. Aucune irrégularité brusque ni

aucune variation, même très lente, ne peut passer inaperçue.

Enfin, l'obtention d'un document conservable facilite ultérieurement l'interprétation de la mesure.

3. La mesure de la concentration. — Les concentrations des solutions aqueuses étudiées ont été mesurées à l'Interféromètre Lord Rayleigh-Löwe-Zeiss. La méthode — qui sera expliquée ailleurs — s'inspire de celle de Karagunis [4].

Toutes les solutions titrées ont été établies sur une balance Becker's Sons sensible au 1/10e de mg même pour une charge de 200 g. La boîte de poids en laiton doré a été vérifiée, et nous avons fait, bien entendu, les corrections de poussée de l'air. Dans le cas des acides molybdique et tungstique, Mlle Murgier, qui a une pratique sûre de ce genre de mesures, nous a établi à 1/1000e près, par titrimétrie, des solutions mères qui nous ont servi à obtenir pondéralement les solutions diluées.

De toute façon, la concentration a toujours été exprimée en molécules-gramme pour 1000 g de solution.

4. Conduite des mesures. — On prépare d'abord, à la glacière, à l'aide d'eau distillée, une quantité suffisante de glace. Cette glace bulleuse est concassée en fragments ni trop petits (ils obtureraient l'agitateur), ni trop gros (ils ne se déplaceraient pas dans le liquide), puis lavée à l'eau distillée. Dans chaque compartiment, on verse 600 g d'eau distillée et 400 g de glace environ. Le vase est soigneusement obturé et le thermostat rempli par 25 à 30 kg de glace commerciale. Une 1/2 h après la mise en marche des agitateurs, on atteint une température stationnaire qui fixe le « zéro » de l'appareil. Il est de l'ordre de 0°,000 050. On le fait varier si l'on change les quantités de liquide dans chaque compartiment et surtout si l'on fait varier la vitesse d'agitation. Aussi, il est nécessaire de l'enregistrer pendant 3/4 d'heure, pour s'assurer de sa fixité.

On ajoute alors quelques centimètres cubes d'une solution concentrée du produit à étudier, préalablement refroidie à 0°. Le spot se déplace immédiatement. On revient à l'équilibre par le jeu du potentiomètre. Au bout de quelques minutes, on arrive au palier à 1 ou 2 μV près. Pour suivre facilement les variations de température qui pourraient se produire alors, on ne ramène pas constamment à zéro. On trace ainsi, pendant au moins 1/2 heure, une courbe qui oscille autour d'une droite moyenne qui doit être parallèle et à quelques millimètres de la ligne zéro. On mesure cette élongation moyenne qu'on ajoute algébriquement au nombre de μV entiers lu sur le potentiomètre.

Puis, débranchant le galvanomètre, mais sans arrêter les agitateurs, on effectue à la trompe un prélèvement de 50 cm³, qu'on verse dans un flacon préparé à cet effet et qui est, immédiatement, soigneusement bouché et picéiné.

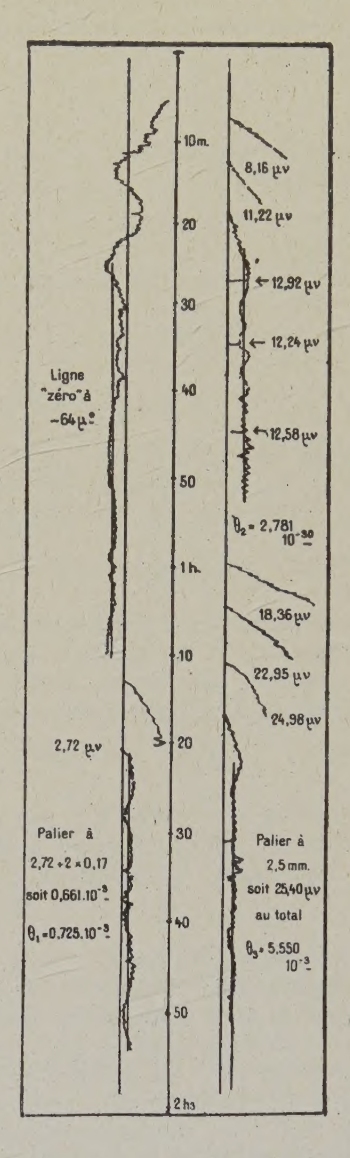


Fig. 3. — Photographie d'une bande d'enregistrement sur laquelle on a ajouté une échelle des temps. Dimensions réelles : 42 cm × 12 cm.

On remplace les 50 cm³ par un égal volume d'une nouvelle solution à 0°. La concentration augmente, le spot dévie à nouveau... On effectue ainsi 4 ou 5 mesures. A la dernière, on prélève aussi du liquide dans l'autre compartiment, afin de vérifier que sa concentration est bien nulle et qu'aucune fuite ne s'est produite autour de la cloison d'ébonite.

Enfin, on passe les solutions à l'interféromètre et l'on dépouille l'enregistrement photographique.

B. **Résultats expérimentaux.** — 1. Étalonnage du couple. — Il est fait par cryoscopie du chlorure de potassium RP Poulenc, recristallisé. Les mesures de f. é. m. *e* pour la concentration *m*, déterminée ultérieurement à l'interféromètre, conduisent à la relation

$$e = f(m).$$

On la compare à celle déduite des mesures très précises de J. Lange [8]

$$\theta = \varphi(m),$$

ce qui conduit à la relation d'étalonnage

$$\theta = g(e).$$

On a

$$\varphi(m) = 3{,}716 - 1{,}382\, m^{\frac{3}{2}} + 1{,}858\, m^2,$$

avec une erreur plus petite que 0,3 pour 100 si $m < 0{,}05$. Pour les abaissements de température utilisée, ($\theta < 0°{,}150$) $g(e)$ est une fonction linéaire de e

$$g(e) = Ke.$$

La constante K vaut 215,9. La discussion des erreurs et l'indétermination de la position de la droite $\theta/m = \psi(m)$ montrent que l'erreur absolue commise sur K est inférieure à 0,1. On a donc, en degré et en volt

$$\theta = 215{,}9e.$$

A la sensibilité de 0,17 μ/mm à 2 m, un déplacement du spot de 1 mm correspond à 37 $\mu°$. Par conséquent, un degré donnerait une longueur de 27 m.

Précision des mesures de température. — La relation d'étalonnage $\theta = Ke$ donne $d\theta = K\,de + e\,dK$. L'erreur absolue $K\,de$ se compose de deux termes : 1° l'erreur sur la position du palier qu'on peut tracer sur l'enregistrement à 1/4 de millimètre, soit 10 $\mu°$. 2° l'erreur sur la détermination du « zéro » du couple, c'est-à-dire de la f. é. m. résiduelle. Elle se compose des f. é. m. parasites faibles et parfaitement stables dues au montage et d'autres beaucoup plus importantes, dues au fonctionnement des agitateurs. On a dit les précautions prises pour les maintenir constantes et d'une valeur moyenne correspondant à 50 $\mu°$.

Au total, le premier terme $K\,de$ vaut 60 microdegrés.

Le deuxième terme donne l'erreur d'étalonnage. On a vu que $dK = 0{,}1$.

En résumé,

$$d\theta = 60 . 10^{-6} + 0{,}1e;$$

par suite, une température de 0°,001 est mesurée à 60 $\mu°$ près et celle de 0°,1 à 100 $\mu°$, soit à 0,1 pour 100.

Il faut remarquer que l'importance du deuxième terme diminue avec *e* et devient négligeable aux très petites différences de température, ce qui est particulièrement avantageux, puisque l'extrapolation à l'origine n'en est pas affectée. De plus, ce terme n'intervient pas du tout sur les valeurs relatives des températures, car leur rapport est égal au rapport des f. é. m., qui est indépendant du facteur d'étalonnage.

Tableau I. — *Étalonnage par* KCl.

$10^3 m$.	$10^6 e$.	$\frac{e}{m}$.	$10^3 \theta$.	$\frac{\theta}{e}$.
		Agitation mécanique.		
2,024	34,20	0,01690	7,404	216,50
2,515	42,88	0,01705	9,185	214,21
5,615	94,44	0,01682	20,337	215,35
9,86	163,77	0,01661	35,466	216,56
16,46	271,59	0,01650	58,779	216,43
17,94	296,90	0,01655	63,956	215,41
23,77	390,54	0,01643	84,336	215,95
31,24	510,77	0,01635	110,308	215,92
38,70	628,87	0,01625	136,108	216,43
		Agitation par air.		
0,96	16,40	0,01708	3,530	215,24
3,84	64,66	0,01684	13,978	216,17
7,92	132,50	0,01673	28,574	215,66
13,50	222,83	0,01651	48,190	216,26
19,44	321,01	0,01651	69,097	215,26
23,55	385,80	0,01638	83,170	215,57

2. Essai avec le sulfate de potassium. — Nous avons choisi, pour vérifier le fonctionnement de notre appareil, un électrolyte fort à anion bivalent, de façon à pouvoir comparer son coefficient d'activité à celui d'électrolytes du même type étudiés ensuite (Tableau II).

La loi limite de Debye-Hückel

$$1 - \varphi = \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\,\chi\,\frac{\Sigma n_i z_i^2}{\Sigma n_i}$$

donne pour ce sel à 0° avec les valeurs numériques indiquées plus loin, $1 - \varphi = 1{,}299\sqrt{m}$. φ est le rapport de l'abaissement moléculaire à la concentration m avec celui correspondant à $m = 0$, ici, $3 \times 1{,}858 = 5{,}574$.

Notre courbe expérimentale $1 - \varphi = f(\sqrt{m})$ admet bien cette tangente à l'origine, mais dès $m = 5 \cdot 10^{-3}$ les points s'en écartent très nettement. Il faut faire intervenir le rayon moyen des ions.

La théorie de Debye a été développée, pour les électrolytes dissymétriques, par Gronwall-La Mer-Greiff [9] qui ont donné une solution de l'équation

différentielle fondamentale sous la forme d'un développement en série. L'application à SO_4K_2 pour des rayons de 1, 2, ou 3 Å fournit un faisceau de courbes qui englobe les points expérimentaux. Ceux-ci se placent convenablement sur la courbe correspondant à 1,8 Å jusqu'à des molarités de 0,025.

TABLEAU II. — SO_4K_2.

$10^3 m$.	$10^3 \theta$.	$1 - \varphi$.
1,44	7,720	0,043
2,40	12,561	0,062
3,97	20,485	0,075
7,75	38,967	0,098
12,35	60,441	0,122
13,22	64,474	0,125
20,75	98,668	0,147
28,23	131,862	0,162

Si, d'autre part, on calcule les rayons individuels des ions par la formule de Stokes, on trouve 1,24 Å pour SO_4^{--} et, d'après Hartley et Raikes, 1,22 Å pour K^+. (*Voir* DARMOIS [10], [11].) La moyenne arithmétique de ces deux nombres 1,73 est en bon accord avec la valeur que nous déduisons des données cryoscopiques.

3. ACIDE MOLYBDIQUE DIT « DE GRAHAM ». — Il a été préparé à partir d'un molybdate de baryum par Mlle M. Murgier [12] suivant une technique qui lui permet d'avoir des solutions stables titrant plus de 2 MoO_3 par litre.

Nous en avons fait la cryoscopie pour des molarités en Mo allant de $2\ 10^{-3}$ à 209.10^{-3}. La concentration est mesurée jusqu'à 20.10^{-3} à l'interféromètre Rayleigh-Zeiss, et au-dessus par titrimétrie sur 100 cm³ à l'aide de solutions décinormales de soude à la précision du 1/1000e [13].

L'extrapolation à l'origine de la courbe $\theta/m = f(\sqrt{m})$ donne $(\theta/m)_0 = 1{,}39$.

Soit $(Mo_xO_y)H_z$ la formule de cet acide. On est en droit de supposer qu'il donne $y + 1$ ions. L'abaissement moléculaire limite est alors $1{,}858\ (1 + y)$.

La molarité m est mesurée en atomes de Mo. S'il y en a x dans la molécule, l'abaissement sera x fois plus petit, soit $1{,}858\ (1 + y)/x$. On a

$$1{,}858(1 + y)/x = 1{,}39,$$
$$1 + y = 3/4x.$$

Au minimum $y = 2$, alors $x = 4$, et la formule est

$$(Mo_4O_{13})H_2.$$

Il s'agit donc d'un acide analogue à l'acide métatungstique, qu'on peut appeler métamolybdique.

TABLEAU III. — *Acide molybdique soluble.*

m.	$10^3\theta$.	$\frac{\theta}{m}$.
0,00221	2,58	1,18
0,00342	3,85	1,14
0,00383	4,17	1,10
0,00523	5,49	1,05
0,00604	6,21	1,03
0,00867	8,29	0,96
0,01050	9,72	0,925
0,0122	10,78	0,883
0,0222	15,93	0,717
0,0380	20,48	0,539
0,0405	19,86	0,490
0,0457	21,17	0,463
0,0533	23,87	0,448
0,0678	25,97	0,383
0,0801	29,37	0,366
0,0907	32,22	0,355
0,1400	40,33	0,288
0,1805	52,22	0,289
0,2090	57,27	0,274

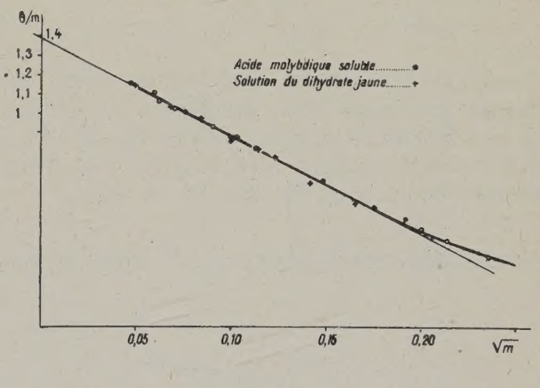


Fig. 4.

4. SOLUTION DU DIHYDRATE MOLYBDIQUE. — Rosenheim [14], puis Mazzuchelli et Zangrilli [15] en ont déjà fait la cryoscopie, mais sans aboutir à des résultats nets.

Nous avons repris ces mesures sur des solutions préparées par Mlle Murgier qui a précisé les conditions exactes de la préparation [20].

Tous les points expérimentaux se placent sur la courbe $\theta/m = f(\sqrt{m})$ de l'acide métamolybdique (Tableau IV).

Pour $\sqrt{m} < 0{,}155$, cette courbe est une droite qui passe à l'origine par $(\theta/m)_0 = 1{,}39$. Il s'agirait donc du même acide.

Honnelaitre [16] a utilisé l'acide de Graham pour obtenir quelques points de la courbe de p_H de l'acide

du dihydrate. Cette courbe montre une discontinuité nette pour $p_H = 3,5$ au passage du composé $4 (MoO_3) Na_2 O$. M. Darmois a fait cristalliser le sel $(Mo O_3)_4 (NH_4)_2 O$ en décomposant le dimolybdomalate d'ammonium par l'ammoniaque. Au cours de ses recherches sur les complexes molybdomaliques il était amené à penser que le dimolybdomalate d'ammonium dérivait d'un acide tétramolybdique [17].

Travers et Malaprade ont obtenu les tétramolybdates de sodium et de potassium [18].

Tableau IV. — *Solution du dihydrate.*

m.	$10^3 \theta$.	$\frac{\theta}{m}$.
0,0024	2,82	1,17
0,0050	5,30	1,06
0,0073	7,34	1,006
0,0101	9,11	0,905
0,0123	10,80	0,878
0,0150	12,54	0,836
0,0207	14,75	0,713
0,0277	17,02	0,614
0,0306	18,22	0,595

En conclusion : *L'acide molybdique obtenu soit par attaque sulfurique d'un molybdate de baryum, soit par dissolution du dihydrate jaune* $Mo O_3 2 H_2 O$ *est l'acide métamolybdique* $(Mo_4 O_{13}) H_2$. Les tétramolybdates connus sont des sels de cet acide.

5. Acide métatungstique. — Il nous a paru

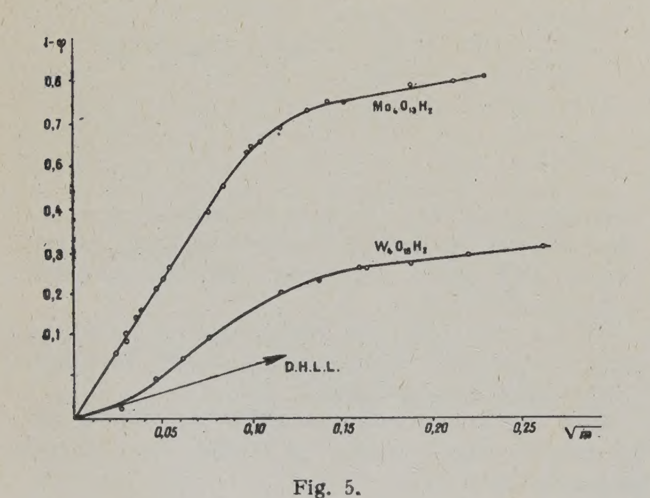


Fig. 5.

intéressant de le comparer à l'acide métamolybdique. Des solutions de cet acide ont été fournies par Mlles Cordier et Murgier qui le préparent suivant la méthode Péchard, mais à des concentrations bien supérieures [19].

Tableau V. — *Acide tungstique.*

m.	$10^3 \theta$.	$1 - \varphi$.
0,0007	3,82	0,02
0,0021	10,78	0,09
0,0037	17,60	0,145
0,0057	25,62	0,193
0,0132	51,15	0,305
0,0187	71,10	0,317
0,0251	89,47	0,357
0,0265	96,22	0,349
0,0352	124,71	0,364
0,0482	166,28	0,381
0,0685	226,13	0,407

La mesure de la concentration des solutions cryoscopées a été faite comme pour les acides molybdiques à des molarités en W_4 allant de $0,7.10^{-3}$ à 70.10^{-3} et correspondant à des abaissements de température de 3,82 à $226,13.10^{-3}$ degré. La courbe des abaissements moléculaires passe bien par la valeur prévue $3 \times 1,858$, c'est-à-dire que $1 - \varphi = f(m)$ passe bien par l'origine.

Nous avons porté sur le même graphique (*fig.* 5) les valeurs de $1 - \varphi$ pour l'acide molybdique en rapportant sa concentration à Mo_4.

6. Activité des acides molybdique et tungstique. — Le rapport de l'activité a à la molarité m est donné par

$$\log_e \gamma = -\int_0^m \frac{j}{m} dm - j + K \int_0^m \frac{\theta}{m} dm,$$

où j représente la quantité précédente $1 - \varphi$ écart à la loi limite de Raoult [24]. On se bornera aux deux premiers termes, le troisième étant négligeable aux concentrations envisagées.

a. Acide métamolybdique. — De la courbe $1 - \varphi$ on déduit la relation expérimentale $j/m = 6,6/\sqrt{m} - 400m$, qui convient jusqu'à $m = 0,030$ la concentration étant maintenant mesurée en Mo_4. L'intégration donne

$$\log_{10} \gamma = -8,6\sqrt{m} + 261 m^2.$$

b. Acide métatungstique. — De la même façon, on trouve $j/m = 2,7\sqrt{m} - 100$, qui conviendrait jusqu'à $m = 0,050$.

Cette formule donne

$$\log_{10} \gamma = -3,52\sqrt{m} + 65,13 m^2.$$

c. Sulfate de potassium. — Il est intéressant de comparer ces valeurs avec celles fournies par SO_4K_2, qui est un électrolyte fort du même type de valences.

On peut admettre $j = 1{,}30\sqrt{m}$ jusqu'à $m = 0{,}025$. Il vient

$$\log_e \gamma = -3j = -3{,}9\sqrt{m},$$

$$\log_{10}\gamma = -1{,}69\sqrt{m}.$$

On pourrait avoir, mais sans aucun intérêt, une formule plus exacte et allant jusqu'à des concentrations plus élevées, en utilisant la formule de Debye qui donne $\log\gamma$ en fonction de la force ionique et du rayon moyen des ions.

Le Tableau VI des valeurs comparatives de γ renseigne sur les forces relatives de ces deux acides, par rapport à celle d'un électrolyte fort. Par exemple, à la concentration de 0,010 M, 70 pour 100 des ions sont actifs pour le sulfate de potassium, alors que pour l'acide métatungstique, il n'y en a que 45 pour 100 et seulement 15 pour 100 pour l'acide métamolybdique.

TABLEAU VI. — *Coefficient d'activité.*

$10^3 m$.	$Mo_4O_{13}H_2$.	$W_4O_{13}H_2$.	SO_4K_2.
1	0,536	0,774	0,884
2	0,413	0,697	0,840
4	0,288	0,601	0,782
5	0,250	0,565	0,760
10	0,146	0,451	0,678
20	0,077	0,337	0,577
30	0,056	0,280	0,509

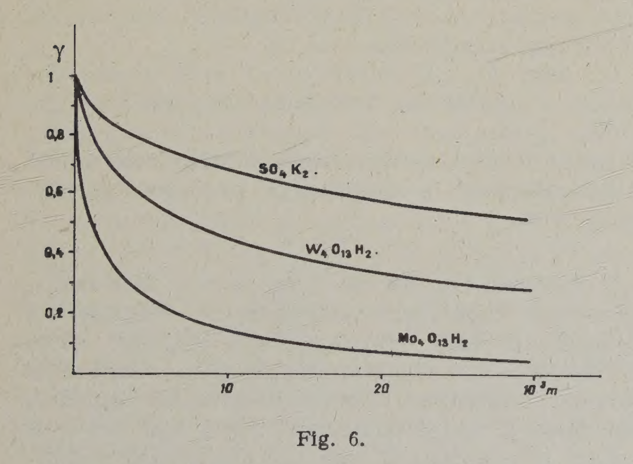


Fig. 6.

7. PARAMOLYBDATE D'AMMONIUM. — Sa composition chimique a été très étudiée. Plusieurs formules ont été proposées; deux seulement sont à retenir.

D'après Delafontaine [21] ce serait

$$7(MoO_3)3(NH_4)_2O,\ 4H_2O\,;$$

d'après Rosenheim [22],

$$12(MoO_3)5(NH_4)_2O,\ 7H_2O.$$

Travers et Malaprade [23] pensent que cette formule est la plus probable.

TABLEAU VII. — *Paramolybdate d'ammonium.*

$10^3 m$.	$\sqrt[4]{m}$.	$10^3\theta$.	$\frac{\theta}{m}$.	$1-\varphi$.
0,094		1,90	20,13	
0,173		3,33	19,25	
0,525		7,83	13,89	
0,664		9,71	14,62	
0,704		9,76	13,86	
0,930		12,86	13,82	
0,963		12,98	13,48	
1,550		19,10	12,32	
1,760		21,00	11,93	
1,783		21,10	11,83	
1,970		22,66	11,50	
2,409		26,80	11,12	
2,501		27,50	11,00	
3,100		32,24	10,40	
3,659		37,05	10,15	
4,560	0,260	43,87	9,62	0,260
6,151	0,280	57,32	9,32	0,283
6,599	0,285	60,26	9,13	0,298
9,00	0,308	60,39	8,72	0,329
10,20	0,318	88,13	8,64	0,335
10,60	0,322	90,21	8,51	0,345
15,91	0,355	128,63	8,09	0,378
17,39	0,363	140,24	8,06	0,380
18,35	0,368	145,51	7,93	0,390
27,80	0,405	205,16	7,38	0,432
29,45	0,414	215,30	7,31	0,438
31,10	0,420	224,25	7,21	0,445
47,40	0,466	314,70	6,64	0,489
49,60	0,472	318,95	6,43	0,505

L'analyse chimique est délicate, car la première formule donne 63,4 pour 100 de MoO_3 et la deuxième 63,9 pour 100.

La cryoscopie a été faite dans le sel de Glauber, par deux élèves de M. Darmois : Perrin [25] et Pierret. Suivant le schéma de Delafontaine, on doit avoir 7 ions, soit un abaissement moléculaire limite de $3{,}37\times 7 = 23{,}6$. Suivant celui de Rosenheim, ce serait $3{,}37\times 11 = 37$; mais, si les concentrations sont exprimées en Mo_7 au lieu de Mo_{12}, on trouve $37\times 7/12 = 21{,}6$. Perrin trouve 23 ± 2 et Pierret $23{,}9\pm 2$. Ces résultats s'accordent plutôt avec la formule en Mo_7, mais la précision des mesures n'exclut pas celle en Mo_{12}. En solution aqueuse, des mesures ont été faites par M. Travers [23], qui trouve soit 7,

soit 11,2 ± 1,6 ions, et Valleaux [5] à une précision plus grande, mais cependant insuffisante.

Nous avons été conduit à déterminer la courbe des abaissements moléculaires par un très grand nombre de points, pour des températures allant de 2.10^{-3} à 319.10^{-3}. Les concentrations ont été mesurées directement à l'interféromètre pour $m < 0{,}010$. Les solutions de molarités plus grandes ont dû être diluées pondéralement, pour pouvoir être passées à l'appareil de Zeiss à chambres de 2 cm. Comme pour les corps étudiés précédemment, la molarité est exprimée en nombre de molécules-gramme pour 1000 g de solution, celle-ci étant comptée avec M = 1,164, masse moléculaire du sel anhydre, suivant Delafontaine. Dans cette hypothèse, la constante à l'origine doit être $7 \times 1{,}858 = 13$. Si le corps se dissocie en 11 ions, suivant le schéma de Rosenheim, ce serait $11 \times 1{,}858 = 20{,}44$; mais comme on exprime la concentration en Mo_7, on trouverait $20{,}44 \times 7/12$, soit sensiblement 12.

La courbe des abaissements moléculaires comprend deux parties (Tableau VII).

Première partie de la courbe. — De 0,050 M à 0,006 M, dans le système de coordonnées θ/m, $m^{\frac{1}{4}}$, les points expérimentaux s'alignent, et il est

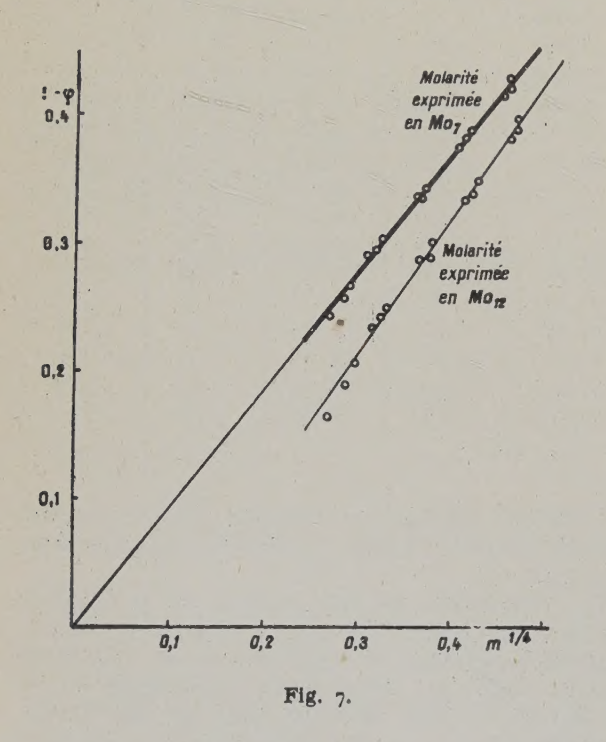


Fig. 7.

possible de faire une extrapolation rectiligne. nO trouve $\theta/m = 13 \pm 0{,}2$. Nos mesures confirment donc la formule de Delafontaine. Cependant, ce système de représentation condense fortement les points et l'extrapolation se fait à partir de $m^{\frac{1}{4}} = 0{,}25$, alors que la droite n'est déterminée que de 0,50 à 0,25. Aussi, pour étayer ces résultats, nous nous sommes adressé à une fonction plus « sensible » que θ/m, c'est la quantité $1 - \varphi$. Si l'on calcule φ correctement, on doit trouver une droite *qui passe par l'origine.* C'est bien ce qui a lieu si l'on prend $\varphi = \theta/13\ m$. On trouve

$$1 - \varphi = 1{,}06\, m^{\frac{1}{4}},$$

tandis que si $\varphi = \theta/12\ m$, les points s'alignent encore convenablement, mais la droite ne passe pas du tout par l'origine. Elle coupe les abscisses aux environs de $m^{\frac{1}{4}} = 0{,}1$.

En conclusion : *Nos résultats cryoscopiques s'interprètent bien avec la formule* $(Mo_7\,O_{24})\,(NH_4)_6$ *et sont en désaccord avec la formule* $(Mo_{12}\,O_{41})\,(NH_4)_{10}$.

Deuxième partie de la courbe. — Pour les molarités inférieures à 0,006, les abaissements moléculaires sont plus grands que 13. Une extrapolation à l'origine est difficile, les mesures n'étant pas assez précises dans cette région.

Les hypothèses possibles font intervenir les ions $Mo\,O_4$ et $Mo_4\,O_{13}$. Travers et Malaprade [23] pensent à la formule $3/4\ (Mo_4\,O_{13})\ 5/3\ (Mo\,O_4)\ 6\,(NH_4)$ Elle se dissocierait en 9 ions, l'abaissement moléculaire limite serait $(\theta/m) = 9 \times 1{,}86 = 16{,}74$. Ce point de vue est incompatible avec nos mesures qui donnent des valeurs supérieures pour $m < 0{,}5.10^{-3}$. On peut aussi introduire des ions H : deux formules seulement sont plausibles. Ce sont $7\,(Mo\,O_4)H_8 6(NH_4)$ et

$$(Mo_4\,O_{13})3(Mo\,O_4)H_2 6(NH_4),$$

auxquelles correspondent des (θ/m_0) de 39 et de 26. Cette dernière semble la plus probable. Pour $m = 0{,}094$ on a trouvé en effet $\theta/m = 20{,}13$.

Les ions H, qui interviennent ainsi, correspondraient à une acidité très faible et n'auraient pas d'effet cryoscopique aux concentrations moyennes. Il serait d'ailleurs intéressant de faire une étude systématique de la variation de p_H à des dilutions croissantes.

8. Paramolybdate de sodium. — Les déterminations chimiques confirment la formule de Delafontaine [21] $7(Mo\,O_3)\,3\,Na_2O,\ 22\,H_2O$. Périn et Pierret en ont fait la cryscopie dans le sulfate de sodium décahydraté. Les résultats sont plus nets que pour le sel d'ammonium, parce que les ions sodium n'interviennent pas. Les abaissements moléculaires sont alors dans le rapport des masses moléculaires soit — sensiblement — dans celui de 7 à 12. Perrin trouve 3,29 et Pierret 3,78, si l'on mesure la concentration en Mo_7. Rappelons que la constante est 3,37. La formule de Delafontaine n'est donc pas à mettre en doute.

Nous en avons fait cependant la cryoscopie en

solution aqueuse, pour comparer les résultats avec ceux du paramolybdate d'ammonium. Or, *les points se placent exactement sur la même courbe*, confirmant ainsi, d'une façon indirecte, la formule en Mo_7 du sel d'ammonium. Aux faibles concentrations, on constate la même dissociation de l'anion (Tableau VIII).

TABLEAU VIII. — *Paramolybdate de sodium.*

$10^3 m$.	$10^3 \theta$.	$\frac{\theta}{m}$.
0,218	3,88	17,80
0,334	5,51	16,51
0,416	6,57	15,80
0,652	9,03	13,85
1,354	16,56	12,23
2,103	23,78	11,31
5,932	54,46	9,18
10,12	88,14	8,71
12,65	104,36	8,25
19,01	150,18	7,90

En résumé, nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

1° *Les paramolybdates d'ammonium et de sodium ont le même type de formule qui est celui donné en* 1865 *par Delafontaine* $(Mo_7 O_{24}) M_6$.

2° *Aux molarités inférieures à* 6.10^{-3} *l'anion* $Mo_7 O_{24}$ *se dissocierait en un ion métamolybdique* $Mo_4 O_{13}$ *et trois ions normaux* $Mo O_4$.

II

Cryoscopie dans un eutectique.

Muller a montré [26] que la température d'eutexie d'un sel ou de plusieurs sels avec l'eau, est d'une réalisation plus facile que celle de fusion d'un hydrate salin au point de transition, ou au point indifférent.

Du point de vue théorique, les avantages de ces méthodes sont les mêmes : on utilise toujours un milieu salin, où les ions du sel de fond ont une concentration très grande. L'« activité » de l'électrolyte ajouté reste sensiblement constante et seuls les ions distincts de ceux du solvant ont une action cryoscopique.

Pour utiliser les méthodes de la cryoscopie de précision, nous avons d'abord vérifié qu'on obtenait bien la température d'eutexie en ajoutant, à de l'eau en présence d'une quantité égale de glace, le sel en excès, finement pulvérisé. En opérant dans un vase de Dewar argenté, entouré lui-même du mélange eutectique, on peut abaisser progressivement la température, en ajoutant lentement le sel, au lieu de le verser rapidement, comme faisait Muller. Cependant, elle ne possède pas la stabilité de celle du mélange eau-glace. Il faut, en effet, réaliser l'équilibre entre une phase liquide et deux phases solides, qui se séparent par gravité. Le problème de l'agitation est donc encore plus délicat. De plus, pour atteindre toujours la même température, il faut opérer de façon tout à fait semblable dans chaque compartiment, sans cela, de faux équilibres peuvent s'établir et déplacer le zéro de quelques millièmes de degré.

L'utilisation d'une centaine de soudures donne, par suite, une trop grande sensibilité, et cause de continuelles oscillations du spot, qui sont gênantes. Il faut shunter le galvanomètre, ou bien utiliser une pile ayant moins d'éléments.

D'autre part, lorsqu'on emploie des températures d'eutexie de l'ordre de — 15°, il est indispensable d'entourer le récipient cryoscopique d'un mélange à cette température. Le thermostat qui nécessitait 25 kg de glace devient beaucoup trop grand.

Nous avons en conséquence modifié de la façon suivante l'appareillage.

A. **Dispositif expérimental.** — 1. APPAREIL CRYOSCOPIQUE. — C'est un vase de Dewar de 27 cm de hauteur et de 8 cm de diamètre. Il est cloisonné comme précédemment, et fermé par un large bouchon de caoutchouc, traversé par les tubes de prélèvement, d'agitation et de sortie des fils du couple.

L'agitation se fait par des tubes de verre se déplaçant verticalement grâce à un système de came à plateau à mouvement sinusoïdal.

Le couple est formé par 10 soudures en alliage BTE-CTE de 15/10. Une 11e soudure réunit ces fils aux fils de sortie en cuivre.

L'appareil est placé dans un second vase de Dewar de grandes dimensions, de façon à l'entourer commodément du même mélange eutectique que celui qui sert à la cryoscopie.

2. MESURES DES F. É. M. — La f. é. m. du couple est mesurée au potentiomètre « Meci » et le spot enregistré sur papier photographique comme précédemment. La sensibilité reste de 0,17 μV par millimètre à 2 m.

3. MESURE DE LA CONCENTRATION. — L'emploi de l'interféromètre n'est plus possible, à cause de la présence du sel de fond. Si l'on emploie un composé actif sur la lumière polarisée, la polarimétrie est alors une méthode de choix pour mesurer la concentration de quelques centigrammes de ce corps dans un milieu fortement chargé en sel. C'est pourquoi nous avons utilisé le glucose pour déterminer les constantes cryoscopiques.

Les sels étudiés — paramolybdates d'ammonium

et de sodium — sont inactifs, mais M. Darmois a montré [27] qu'avec les acides malique ou tartrique, il se forme des complexes doués d'un très grand pouvoir rotatoire. Celui qui nous intéresse est le dimolybdotartrate dextrogyre ($C_4O_6H_4\,2\,MoO_3$) $2(NH_4)$. Sa concentration est proportionnelle à celle du molybdate si l'on ajoute à la solution l'acide tartrique en excès.

Pour la précision des mesures, nous avons établi les solutions étalons, sans tenir compte du sel de fond, en ajoutant un poids p du corps à P grammes d'eau. Les concentrations sont donc comptées en nombre de molécules pour 1000 g d'eau, et non pas en molécules pour 1000 g de solvant eutectique.

4. Conduite des mesures. — On commence par entourer le vase cryoscopique par des couches alternées de glace et de sel de façon à réaliser une température qui soit sensiblement celle de l'eutectique. Puis, on verse dans chaque compartiment 150 g d'eau et autant de glace d'eau distillée, concassée. On ajoute alors, par petites portions, les agitateurs étant en marche, la même quantité de sel de chaque côté, en versant alternativement de part et d'autre, de façon que l'écart de température ne soit jamais très grand. Au bout de 1/4 d'heure, il devient voisin de zéro à 1/1000e près. On l'enregistre pendant une 1/2 heure. La stabilité du spot est de l'ordre du millimètre, soit $0,3.10^{-3}$ degré. Lorsqu'on s'est assuré de sa fixité, on ajoute 1 ou 2 cm³ d'une solution concentrée du corps à étudier, et, par le jeu du potentiomètre, on détermine comme précédemment la nouvelle température d'équilibre.

Le prélèvement effectué, il n'est généralement pas possible de continuer les mesures : la variation de volume qu'il entraîne produit un décalage du zéro, pouvant atteindre le 1/1000e de degré. On retire tout le liquide du compartiment, et l'on forme un nouvel eutectique. Cette méthode est plus longue, mais plus sûre.

B. **Résultats expérimentaux.** — 1. Étalonnage du couple. — Nous l'avons fait en solution aqueuse en utilisant les résultats de J. Lange [8] sur le chlorure de potassium, par une méthode tout à fait identique à celle de l'étalonnage du couple précédent (p. 46). On trouve la relation linéaire $\theta = 1863\,e$ en degré et volt. L'erreur relative est inférieure à 0,5 pour 100. La sensibilité de 0,17 µV/mm correspond à $0,32.10^{-3}$ degré par millimètre, soit plus de 3 m pour 1 degré. Cette sensibilité est suffisante.

2. Essai avec le glucose. — Nous avons utilisé, à cet effet, l'eutectique eau-chlorure d'ammonium qui fond à — 15°,36 d'après Rodebush [28], et dont la composition est de 24,5 g de sel pour 100 g d'eau. Muller trouve une constante cryoscopique de 1,40 en faisant des moyennes de résultats qui vont de 1,38 à 1,42.

La cryoscopie du glucose donne une courbe d'abaissements moléculaires absolument rectiligne pour des molarités allant de 0,200 à 0,920, puis, en solutions diluées — dans un domaine de concentrations que Muller ne pouvait aborder — elle se relève et passe par 1,43, nombre que nous adopterons (Tableau IX).

Tableau IX. — *Eutectique* $H_2O—NH_4Cl$.

$10^3 m$.	$10^3 \theta$.	$\frac{\theta}{m}$.
	Glucose.	
10,1	14,24	1,41
19,2	26,50	1,38
40,3	55,61	1,38
81,5	111,65	1,37
123,0	168,51	1,37
170,2	231,47	1,36
	$Mo_7O_{24}6(NH_4)$.	
1,52	5,20	3,42
1,89	6,80	3,60
3,36	9,50	2,83
4,10	10,34	2,52
5,11	10,40	2,03
7,92	13,85	1,75
9,22	13,90	1,51
10,20	17,54	1,72
10,60	14,30	1,35
19,30	19,51	1,01
25,0	23,01	0,92
28,9	23,99	0,83
31,0	24,81	0,80
48,4	33,92	0,70

3. Étude du paramolybdate d'ammonium dans l'eutectique $H_2O — Cl\,NH_4$. — La concentration des solutions a été mesurée au polarimètre, en ajoutant 3 g d'acide tartrique à 100 g de solution aqueuse, soit 124,5 g de solution de chlorure d'ammonium, ayant la composition de l'eutectique. Pour $l = 2$ *dm*, et $\lambda = 5461$ Å, la fonction d'étalonnage est

$$10^3 m = -0,585 + 1,181\alpha.$$

Les plus fortes concentrations mesurées de cette façon n'ont pas dépassé 5.10^{-3} M, au delà, il se forme un louche quand on ajoute l'acide tartrique. Nous avons pu néanmoins tracer la courbe jusqu'à près de 50.10^{-3} en préparant une solution aqueuse de molybdate de titre connu, et en profitant de la sursaturation tenace. On en verse un poids déter-

miné p dans le compartiment du vase de Dewar renfermant p' g de glace. On ajoute p' g de sel d'ammonium. La température s'abaisse, de la glace fond. La correction à faire subir à la concentration peut se calculer en faisant le bilan thermique des chaleurs absorbées par la dissolution de $Cl\,NH_4$ [29], et la fusion de la glace; et des chaleurs fournies par l'eau, la glace et le sel, qui passent de 0° à — 15° et l'équivalent calorifique du vase de Dewar.

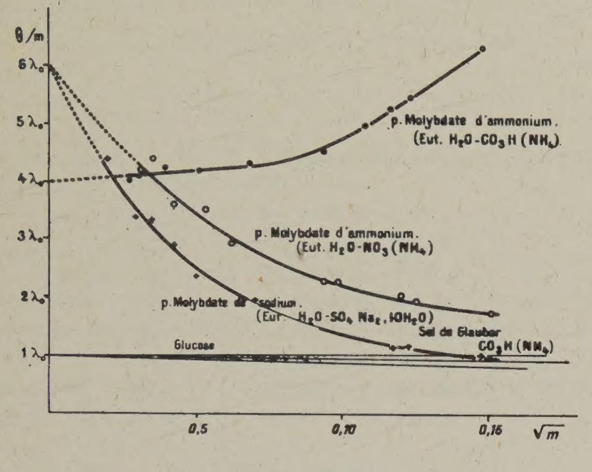


Fig. 8.

La courbe $\theta/m = f(\sqrt{m})$ est rectiligne pour des valeurs de m allant de 17.10^{-3} à 50.10^{-3} et l'extrapolation à l'origine donne bien une valeur voisine de 1,4. Au-dessus de 17.10^{-3}, la courbe monte rapidement. La dissociation de l'anion est donc beaucoup plus avancée que dans l'eau. Il en serait de même si l'on exprimait la molarité pour 1000 g de solution totale, comme on le faisait pour les solutions aqueuses. Les 0,017 mol seraient relatives alors à 1000 + 245,3 de $Cl\,NH_4$ + 19,8 de molybdate, soit 1265 g. La molarité serait de $13{,}45.10^{-3}$. Or la dissociation de l'anion ne se manifestait qu'à partir de 6.10^{-3} en solution aqueuse.

Pour vérifier ce résultat, que nous n'attendions pas, nous nous sommes adressé à un autre eutectique, celui du nitrate d'ammonium.

4. Étude du paramolybdate d'ammonium dans l'eutectique $H_2O — NO_3NH_4$. — Cet eutectique fond à — 17°,2 d'après Guthrie [30] et renferme 43,82 g de sel pour 100 g de solution. Nous avons d'abord déterminé sa constante par la cryoscopie du glucose. La présence du sel ne modifie pas le pouvoir rotatoire. On trouve, pour la courbe d'étalonnage,

$$10^3\,m = 26{,}640\,\alpha + 0{,}129\,\alpha^2,$$

α étant pris sous 5 *dm*, pour la raie verte du mercure, à la température de 15°.

Les points de la courbe cryoscopique s'alignent parfaitement, depuis 200.10^{-3} jusqu'à 10.10^{-3}, puis la courbe monte et l'extrapolation à l'origine donne 1,290 pour la valeur de la constante.

Le paramolybdate d'ammonium est plus soluble dans cet eutectique que dans le précédent. Avec 2 g d'acide tartrique pour 100 cm³ de solution, soit 119,6 g, aucun trouble ne se produit. Il est possible de mesurer au polarimètre des concentrations allant jusqu'à 22.10^{-3}, ce qui est la limite de solubilité. Dans ce domaine la courbe d'étalonnage est une droite d'équation

$$10^3\,m = 0{,}511\,\alpha - 0{,}342,$$

α étant toujours relative à 5 *dm*, 15°, et 5461 Å.

La courbe des abaissements cryoscopiques s'incurve fortement, même en fonction de $\sqrt{m}$. Tous les points sont situés au-dessus de la constante cryoscopique. Il y a donc, indubitablement, une forte dissociation de l'anion (Tableau X). Pour $m = 0{,}9.10^{-3}$ $\theta/m = 4{,}4\,\lambda_0$, la courbe prolongée passe par $6\,\lambda_0$, (*fig.* 8). Il y aurait donc bien 6 ions actifs, à savoir :

$$3\,MoO_4,\; Mo_4O_{13},\; 2\,H^{++}$$

Tableau X. — *Eutectique* $H_2O—NO_3NH_4$.

$10^3\,m$.	$10^3\,\theta$.	$\frac{\theta}{m}$.
Glucose.		
2,15	2,75	1,28
5,29	6,71	1,27
11,05	13,92	1,26
40,03	49,70	1,24
79,9	97,41	1,22
107,1	129,12	1,20
110,1	132,13	1,20
133,6	158,98	1,19
160,2	189,04	1,18
187,5	217,50	1,16
$Mo_7O_{24}6(NH_4)$.		
0,96	5,20	5,42
1,22	6,93	5,68
1,85	8,60	4,65
2,81	12,71	4,52
3,97	14,85	3,74
8,84	26,25	2,97
9,60	28,51	2,97
14,42	38,21	2,65
16,14	37,44	2,32
22,50	49,27	2,19

Il serait désirable de faire des mesures en solution

diluée, à des concentrations inférieures au 1/1000e de molécule, pour obtenir une extrapolation plus sûre. Mais, nous avons dit qu'on était limité par l'instabilité du zéro. Nous avons cherché un eutectique d'ammonium qui ait une température d'eutexie moins basse, et qui demande une moins grande quantité de sel.

5. Étude du paramolybdate d'ammonium dans l'eutectique $H_2O - CO_3HNH_4$. — A cet égard, le bicarbonate d'ammonium convient bien. Sa température d'eutexie est — 3°,9 et sa composition de 9,5 pour 100 [31].

Cependant, il se présente une complication, pour la mesure de la concentration. On sait qu'il subit l'hydrolyse : le dégagement de bulles de gaz carbonique rend les lectures au polarimètre difficiles. D'autre part, l'addition d'acide tartrique forme un tartrate d'ammonium. Aussi nous avons été conduit à neutraliser le bicarbonate par l'acide chlorhydrique. Il se produit, alors, un changement de concentration, mais on peut le calculer, connaissant le titre de H Cl et l'augmentation de poids de la solution.

Pour le glucose, la courbe d'étalonnage est donnée par

$$10^3 m = 17,92\alpha + 0,0576\alpha^2,$$

α étant toujours pris dans les mêmes conditions.

La courbe $\theta/m = f(m)$ est une droite à peu près parallèle aux abscisses, pour des molarités allant de 2.10^{-3} à 50.10^{-3}. La constante cryoscopique est 1,90.

La dissolution du paramolybdate, dans cet eutectique, est aussi lente que dans les autres. Aussi ne faut-il pas ajouter le sel lui-même, mais quelques centimètres cubes d'une solution concentrée, aqueuse. L'abaissement de température est alors immédiat.

La concentration est encore déterminée par la formation du dimolybdotartrate d'ammonium, mais l'acide tartrique n'est mis qu'après neutralisation de l'eutectique par H Cl. On trouve

$$10^3 m = 0,371\alpha - 0,841.$$

La courbe des abaissements moléculaires (Tableau XI) présente une forme que nous n'avons pas rencontrée jusqu'ici : la quantité θ/m va en croissant avec la molarité (*fig.* 15). La courbe passe à l'origine entre 7,3 et 8. Or $4\lambda_0 = 7,6$. Par conséquent, on trouve cette fois 4 ions actifs.

L'explication réside dans une réaction chimique entre le bicarbonate et le paramolybdate acide. Il y a dégagement de CO_2. Une analyse pondérale montre qu'il faut 8 mol. de CO_3HNH_4, pour 1 de paramolybdate. Nous formulons la réaction

$$\begin{aligned}&(Mo_7O_{24})6NH_4 + 8CO_3HNH_4\\ = \;& 7MoO_4 2(NH)_4 + 8CO_2 + 4H_2O,\end{aligned}$$

l'abaissement moléculaire dû au molybdate neutre est alors $7\lambda_0$. Mais en solution étendue ($m < 10.10^{-3}$) la dissociation de l'anion intervient. On aurait

$$\begin{aligned}&(Mo_4O_{13}3MoO_4)H_26(NH_4) + 2CO_3HNH_4\\ = \;& Mo_4O_{13}2(NH_4) + 3MoO_4 2(NH)_4 + 2CO_2 + 2H_2O,\end{aligned}$$

ce qui fournirait 4 ions actifs par molécules de sel étudié.

Tableau XI. — *Eutectique* $H_2O-CO_3NHH_4$.

$10^3 m$.	$10^3\theta$.	$\frac{\theta}{m}$.
	Glucose.	
3,01	5,73	1,90
3,70	7,11	1,92
7,63	14,56	1,91
14,85	27,99	1,89
21,58	40,09	1,86
29,76	55,36	1,86
40,80	76,74	1,88
49,02	98,96	1,90
	$Mo_7O_{24}6(NH_4)$.	
0,801	6,78	7,46
0,903	8,50	7,98
1,57	12,90	8,10
2,58	21,93	8,05
4,74	38,66	8,16
8,76	75,34	8,60
11,70	111,15	9,50
13,14	132,71	10,10
14,90	156,55	10,51
21,80	264,80	12,14
23,90	305,20	12,76

On explique, ainsi, à la fois l'allure de la courbe, et la valeur de l'abaissement à l'origine.

6. Étude du paramolybdate de sodium dans l'eutectique $H_2O - SO_4Na_2$. — Il nous a semblé intéressant de savoir si la même dissociation de l'anion du sel de sodium se manifestait en solution eutectique, comme en solution aqueuse. Perrin et Pierret ont fait cette étude, par abaissement du point de transition du sel de Glauber à 32°,38. Ils ne parlent pas de cette dissociation, mais l'emploi du thermomètre leur interdisait l'usage de solution à des concentrations inférieures à la centinormalité.

L'eutectique du sel décahydraté fond à — 1°,2 et sa composition est de 3,4 g de sel anhydre pour 100 g d'eau, d'après Berkeley [32]. Chrétien [33] fixe la température de fusion à — 1° 14 et la composition à 3,94 pour 100. La différence avec le zéro

n'étant pas très grande, nous avons pu faire des mesures avec notre couple, en formant, d'un côté, l'eutectique, de l'autre, le mélange eau-glace. On trouve une différence de température de $1°,1350 \pm 0,0003$.

Muller a déterminé la constante cryoscopique qu'il place entre 1,74 et 1,84. La cryoscopie du glucose nous a donné 1,72. La différence provient, sans doute, de ce que sa méthode de détermination des concentrations s'applique mal, quand le sel de fond est hydraté.

Nous avons calculé les concentrations par la formule

$$10^3 m = 17,810\alpha + 0,057\alpha^2,$$

la rotation α étant, comme précédemment, prise sous 5 dm pour $\lambda = 5461$ Å.

La courbe s'abaisse depuis 2 pour $m = 0,200$ jusqu'à 1,72 pour $m = 0,002$ (Tableau XII).

Le paramolybdate se dissout sans difficulté dans cet eutectique. Les concentrations ont été déterminées au polarimètre avec 2 g d'acide tartrique pour 100 cm³ de solution, soit pour 103,3 g. La courbe est exactement la même que pour le sel d'ammonium, c'est-à-dire

$$10^3 m = 0,511\alpha - 0,342,$$

ce qui confirmerait l'identité des anions des deux paramolybdates. Cependant, au-dessous de $m = 0,002$ les courbes se séparent. Pour $m = 0$, on a $\alpha = 0°,67$ dans le cas du nitrate d'ammonium et $1°,68$ pour le sulfate de sodium. Il y a vraisemblablement un effet de sel sur la rotation de l'excès d'acide tartrique. Pour déterminer les concentrations des solutions étalons, il faut tenir compte de l'eau d'hydratation. Les cristaux (préparés par Mlle Murgier à partir du dihydrate jaune et de soude) étant efflorescents, nous les avons laissés à l'étuve à 130° jusqu'à poids constant.

La courbe cryoscopique (*fig.* 8) se rapproche beaucoup de celle du paramolybdate d'ammonium, dans l'eutectique de nitrate d'ammonium. Elle part de λ_0 pour $m = 25.10^{-3}$ et monte jusqu'à $4,5\ \lambda_0$ pour $0,2.10^{-3}$. La courbe passe bien, à l'origine, par $6\ \lambda_0$.

TABLEAU XII. — *Eutectique* $H_2O-SO_4Na_2, 10H_2O$.

$10^3 m$.	$10^3 \theta$.	$\frac{\theta}{m}$.
	Glucose.	
5,08	8,64	1,70
7,15	12,08	1,69
9,05	15,38	1,70
11,03	18,81	1,70
21,12	36,11	1,71
32,80	56,09	1,71
90,05	160,29	1,78
151,09	281,03	1,86
196,50	383,17	1,95
	$Mo_7O_{24}Na_6$.	
0,36	2,57	7,15
0,90	5,21	5,79
1,22	6,96	5,70
1,85	9,14	4,94
2,50	10,00	4,00
4,91	16,30	3,32
13,90	28,36	2,04
15,64	31,91	2,04
19,62	33,35	1,70
24,03	40,85	1,70

En résumé, nous pouvons conclure de ces études :

1° *qu'en solution dans un eutectique ayant même cation que le sel de sodium ou d'ammonium étudié, l'anion paramolybdique est moins stable qu'en solution aqueuse.*

2° *que l'hypothèse d'une dissociation suivant le schéma* Mo_4O_{13}, 3 Mo O_4, H_2, M_6, *faite à la suite des recherches en cryoscopie aqueuse, se vérifie.* Les courbes d'abaissements moléculaires passent par $6\ \lambda_0$; ou par $4\ \lambda_0$ si, par suite d'une réaction chimique, H_2 est remplacé par 2 (NH_4), qui sont inactifs dans un eutectique d'ammonium.

Manuscrit reçu le 6 novembre 1942.

Depuis la remise du manuscrit nous avons eu connaissance du travail de M. Jean Bye qui a fait la cryoscopie, par abaissement du point de transition du sel de Glauber, de mélanges de molybdate de sodium et d'acide sulfurique. Il montre qu'il se forme un paramolybdate puis un tétramolybdate (*Bul. Soc. Chim.*, 1942, 5S. **8**, p. 517). D'autre part, il établit, par l'étude de la conductibilité et de la variation du pH, l'identité des divers acides molybdiques (*Bul. Soc. Chim.*, 1942, 5S. **9**, p. 626). Ses résultats sont donc en bon accord avec les nôtres.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Robertson-V. K. La Mer, *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, p. 1953.
[2] L. H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, p. 481.
[3] Hoverka-Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, p. 1614.
[4] Karagunis-Hawkinson-Damböhler, *Z. P. C.*, 1930, **151** A, p. 433.
[5] Valleaux, *Dipl. Et. Sup.*, 1932, Paris.
[6] E. Lange-Monheim, *Z. Phys. Chem.*, 1930, **149** A, p. 65.
[7] Hausrath, *Ann. Phys.*, 1902, **9**, p. 522.
[8] Jörn Lange, *A. Phys. Chem.*, 1934, **168** Ap. 147.
[9] Gronwall-La Mer-Greiff, *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, p. 2245.
[10] E. Darmois, *Prog. réc. étude sol. élect.*, 1939 (Hermann).
[11] E. Darmois, *J. de Phys.*, 1941, **1**, p. 2.
[12] Mlle Murgier, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 583.
[13] E. Darmois-Doucet-Murgier, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 750.
[14] Rosenheim, *Z. anorg. chem.*, 1903, **34**, p. 434.
[15] Mazzuchelli-Zangrilli, *Gaz. chim. ital.*, 1910, **40**, p. 49.
[16] Honnelaitre, *Ann. de Chimie*, 1925, **3**, p. 5.
[17] E. Darmois, *Bul. Soc. Chim.*, 1926, **39**, p. 1515.
[18] Travers, *Traité de Chim. gén. P. Pacsal*, **11**, p. 66.
[19] Mlles Cordier-Murgier-Théodoresco, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, p. 28.
[20] Murgier-Doucet, *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, p. 1585.
[21] Delafontaine, *Arch. Sc. phys. et Nat.*, 1865, **23**, p. 14.
[22] Rosenheim, *Z. anorg. Chem.*, 1916, **96**, p. 147.
[23] Travers-Malaprade, *Bul. Soc. Ch.*, 1926, **39**, p. 1560.
[24] Lewis, *Therm. and the free en. ch. sub.*, 1923, New-York.
[25] Perrin, *C. R. Acad. Sc.*, 1923, **177**, p. 762.
[26] H. Muller, *Ann. de Chimie*, 1937, **8**, p. 143.
[27] E. Darmois, *Bul. Soc. Ch.*, 1926, **39**, p. 723.
[28] Rodebush, *J. Am. Ch. Soc.*, 1918, **40**, p. 1208.
[29] Mondain-Monval, *C. R. Acad. Sc.*, 1923, **176**, p. 889.
[30] Guthrie, *Phil. Mag.*, 1875, **49**, p. 269.
[31] Janecke, *Z. electrochem.*, 1929, **35**, p. 332.
[32] Berkeley, *Phil. Trans.*, 1904, **203** A, p. 209.
[33] Chrétien, *Ann. de Chimie*, 1929, **12**, p. 143.